

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTSCHRIFT 1 072 985

DBP 1 072 985

KL. 12^a 19/03

INTERNAT. KL. C 07 c

ANMELDETAG: 2. MAI 1957

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

14. JANUAR 1960

AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 7. JULI 1960

STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 072 985 (D 25526 IV b / 12 a)

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen mit einem Aldehyd.

Es ist bekannt, Kupfer- und Wismutoxyd als Katalysatoren bei der Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen mit Aldehyden zu verwenden (vgl. hierzu United States Department of Commerce, Publication Board Report No. 28 556 [9. August 1956]). Nach dieser Veröffentlichung werden die Bestandteile auf Kieselsäurefasern als Trägermaterial aufgebracht. Bei dem Katalysator ist das Kupferoxyd der aktive Bestandteil; dieses wird beim Kontakt mit dem Acetylen im Reaktor in Kupferacetylid übergeführt, das die Reaktion katalysiert. Bei Zugabe von Wismut zum Katalysator wird bezweckt, die Bildung von Cupren, das, wenn es nicht entfernt wird, rasch zusammenballt und dadurch das Katalysatorbett verstopft, zu verzögern.

Mit der Benutzung von Kupferoxyd und Wismutoxyd als Katalysator bei der Herstellung von Alkindiolen sind gewisse Nachteile verbunden. Um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, muß der Reaktionsdruck über 5,60 kg/cm² betragen. Bei Verfahren, bei denen Acetylen zur Anwendung kommt, ist es erwünscht, bei so niedrigem Druck wie nur möglich zu arbeiten, um die Explosionsneigung des Acetylens zu vermeiden. Mit diesem muß sehr vorsichtig umgegangen werden; daher sind wegen der Möglichkeit einer Detonation des Acetylens Spezialvorrichtungen notwendig. Ein anderer Nachteil liegt in der relativ kurzen Lebensdauer des Katalysators. Da Katalysatoren sehr kostspielig sind, erhöhen sich die Betriebskosten außerordentlich, wenn man sie häufig ersetzen muß. Um dieses Ersetzen auszuführen, muß die Apparatur abgestellt werden; dies hat eine Verminderung der einzelnen Betriebsleistung und damit weitere Erhöhungen der Betriebskosten zur Folge. Wegen einiger Nebenreaktionen wurde das Kupferacetylid von dem Katalysatorträger hinweggeführt und setzte sich in den Rohren und in den anderen Teilen der Vorrichtung ab. Kupferacetylid ist, wenn es auf einem Katalysatorträger niedergeschlagen wird, überraschend stabil; es ist aber explosiv, wenn es mit dem Träger nicht in Kontakt ist; außerdem ist es empfindlich gegenüber Stoß- und Schlägeinwirkungen und gegenüber Luft. Es war notwendig, das niedergeschlagene Kupferacetylid aus der Apparatur zu entfernen; hierzu wurden starke Salzsäure oder andere Mittel verwendet, um seine Ansammlung zu verhindern. Die Wanderung des Kupferacetylids schafft nicht nur eine Gefahr; sie ist auch der Hauptgrund für die schnelle Zerstörung des Katalysators.

Daher ist Gegenstand der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen zur Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen mit einem Aldehyd, bei dem schon bei geringem Überdruck eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit

Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen

Patentiert für:

The Dow Chemical Company,
Midland, Mich. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 4. Mai 1956

Eugene Albert Behn, Lake Jackson, Tex. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

erzielt werden kann, so daß eine sehr kostspielige Druckapparatur nicht immer notwendig ist. Ein anderer Gegenstand ist die Schaffung eines Verfahrens, bei dem der Katalysator eine lange Lebensdauer aufweist, so daß ein häufiges Auswechseln des kostspieligen Katalysators nicht erforderlich ist. Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren, bei dem das Niederschlagen des Kupferacetylids in der Vorrichtung praktisch ausgeschaltet ist, so daß die für die Entfernung der Ablagerung notwendigen Betriebsunterbrechungen vermieden sowie die Explosionsgefahr ausgeschaltet werden.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen mit einem Aldehyd in Gegenwart eines Kupferoxyd- und Wismutoxydkatalysators können die oben genannten und anderen Ziele durch die Erfindung erreicht werden, die darin besteht, daß man das Acetylen und den Aldehyd mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der aus einem mit Kupfer- und Wismutoxyd imprägnierten Magnesiumsilicatträger besteht.

Es wurde festgestellt, daß der Träger, der für den Katalysator verwendet wird, dessen Aktivität und Stabilität in hohem Maße beeinflußt. Werden Kupferoxyd und Wismutoxyd auf einem Träger eines Magnesiumsilicates aufgebracht, dann wird die Aktivität des Katalysators so erhöht, daß mit diesem Katalysator bei einem Reaktionsdruck von 1,40 kg/cm² eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen ist. Die Lebens-

dauer des Katalysators wird dann verdoppelt und das Niederschlagen (Absetzen) von Kupferacetylid in der Apparatur ausgeschaltet.

In der Zeichnung wird der Einfluß des bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen unter Bildung von Butin-2-diol-1,4 (Beispiel 1) benutzten Trägers auf die Aktivität des Katalysators wiedergegeben. Die Abszisse gibt die reziproken Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute wieder. Die Raumgeschwindigkeit ist definiert als das Verhältnis des Volumens der zugeführten Formaldehydlösung in m³ zu dem Katalysatorvolumen in m³ pro Minute. Die Ordinate stellt das Verhältnis der unverbrauchten Mol Formaldehyd (im Abfluß) zu den Mol zugeführten Formaldehyds dar. Dieses Verhältnis nimmt mit der Zunahme der Umwandlung der Reaktionsteilnehmer ab. So bezeichnet die Kurve mit dem größeren Abfall nach unten den aktiveren Katalysator. Die verschiedenen verwendeten Katalysatoren wurden mit großen Buchstaben bezeichnet. Die entsprechenden Kurven in der Zeichnung geben die mit ihnen erzielten Ergebnisse wieder. Die gestrichelte Kurve E stellt den Verlauf der Ergebnisse dar, die von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, auf S. 5 ihres Berichtes »Kinetik von Butindiol« (21. Dezember 1938) erhalten und auf Mikrofilmstreifen der Technical Oil Mission reproduziert wurden. Diese Kurve wurde eingezeichnet, um diesen Katalysator mit den anderen zu vergleichen. Die Reaktionen für diese Kurven wurden bei allen Katalysatoren bei einem Druck von 5,60 kg/cm² durchgeführt. Für den Katalysator, der als Träger Magnesiumsilicat enthielt, wurde zusätzlich ein Versuch bei einem Druck von 1,4 kg/cm² gemacht. Die Kurve D gibt die Resultate bei Verwendung dieses Katalysators bei einem Druck von 5,60 kg/cm² und D₁ bei einem Druck von 1,40 kg/cm² wieder. Aus der Zeichnung geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Katalysator mit dem Magnesiumsilicatträger weit größer bei einem Reaktionsdruck von 1,40 kg/cm² als bei den anderen Katalysatoren bei einem Druck von 5,60 kg/cm² ist.

Die Zerstörung des Katalysators in diesem Verfahren ist zwei Faktoren zuzuschreiben. Die Ansammlung von Cupren kann das Katalysatorbett verstopfen, seine Bildung wird aber durch das Wismut genügend verzögert, um diese zu einer untergeordneten Bedeutung zu reduzieren. Der Hauptgrund des rapiden Verlustes an Wirksamkeit des Katalysators ist auf den Verlust an Kupfer zurückzuführen. Man nimmt an, daß der Verlust an Kupferacetylid einer Nebenreaktion zuzuschreiben ist, die in der Bildung höherer Acetylene resultiert, die mit den Reaktionsteilnehmern geführt werden, und die später mit dem zusätzlichen Aldehyd reagieren und das Kupferacetylid an der Apparatur niederschlagen. Auf S. 9 der zitierten Veröffentlichung (Kinetics of Butyndiol) wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Verlustes an Kupfer dicht auf denjenigen der monomolekularen Reaktion folgte und durch folgende Geschwindigkeitsgleichung dargestellt werden konnte:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x); k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x},$$

worin bedeutet:

a = Anfangskonzentration auf dem Katalysator in %

x = Verlust an Kupfer in %

$a - x$ = Kupfer auf dem Katalysator in %

t = Zeit in Stunden,

k = Reaktionskonstante,

\ln = natürlicher Logarithmus.

Im Beispiel 2 wurde ein Vergleich des Verlustes an Kupfer von dem Katalysator herunter bei Anwendung verschiedener Träger vorgenommen. Aus den Ergebnissen wurde die Reaktionskonstante k bestimmt, und die Länge der Zeit, die ein Katalysator benutzt werden kann, ehe er die Hälfte seines Kupfers einbüßt, errechnet. Die Tabelle I gibt die Halb-Lebensdauer der Katalysatoren wieder.

Tabelle I

Katalysator	k	Halb-Lebensdauer in Stunden
A (Calciumsilicatträger)	0,0312	22,2
B (Kieselgurträger)	0,0256	27,1
C (Kieselsäuregelträger)	0,00133	524
D (Magnesiumsilicatträger) ..	$3,52 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^4$

Daraus geht hervor, daß der Katalysator mit einem Magnesiumsilicatträger eine außergewöhnlich lange Lebensdauer aufweist.

Diese außergewöhnlich lange Lebensdauer des Katalysators und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigem Druck bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dem Magnesiumsilicatträger zuzuschreiben. Die Herstellung des Katalysators kann nach bekannten Methoden erfolgen. So werden z. B. wäßrige Lösungen von Wismut- und Kupfersalzen auf das Magnesiumsilicat durch Imprägnieren aufgebracht, gut durchgemischt und calciniert, um das Kupfer und das Wismut in ihre Oxydformen überzuführen. Nach dem Calcinieren wird die Mischung mit Graphit als Schmiermittel vermischt, tablettiert und getrocknet. Der Katalysator enthält zweckmäßig 2 bis 3 Gewichtsprozent Wismut. Die Anteile an Kupfer können von 8 bis 15 Gewichtsprozent mit dem Magnesiumsilicatträger variieren. Vorzugsweise enthält der Katalysator 12 bis 15 Gewichtsprozent Kupfer.

Das verbesserte Verfahren kann in der Art und Weise angewendet werden, wie es bei der bekannten Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen und einem Aldehyd unter Verwendung eines Katalysators aus Kupferoxyd und Wismutoxyd durchgeführt wird. Ein geeignetes Verfahren ist die Aufrechterhaltung einer Acetylenatmosphäre in dem Reaktor und die ununterbrochene Einführung des flüssigen Aldehyds am oberen Ende des Reaktors. Strömt der flüssige Aldehyd durch das Katalysatorbett nach unten, dann kommt er in Gegenwart des Katalysators mit dem Acetylen in Kontakt; es kann eine Reaktionstemperatur zwischen 80 und 120°C aufrecht erhalten werden, obgleich eine Temperatur unter 110°C vorzuziehen ist. Über 120°C verliert der Katalysator rasch seine Aktivität. Man kann einen Reaktionsdruck bis zu 8,4 kg/cm² anwenden. Indessen wird man aus Sicherheitsgründen vorzugsweise bei Drücken von 1,05 bis 1,40 kg/cm² arbeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Druck zu; es ist aber selten notwendig, bei Drücken über 1,40 kg/cm² zu arbeiten, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen niedrigen Drücken relativ schnell ist. Bei dem Verfahren ist keinerlei Abscheidung von Kupferacetylid in der Apparatur zu sehen, und der Katalysator kann länger als 1 Jahr verwendet werden.

Beispiel 1

Ein kontinuierlich arbeitender Reaktor mit einem 70 Durchmesser von 39,37 cm und einer Höhe von 4,724 m

wurde mit 0,5381 m³ eines Katalysators beschickt, der aus Kupferoxyd und Wismutoxyd auf einem Magnesiumsilicatträger bestand. Die Analyse ergab 15 Gewichtsprozent Kupfer, 2,1 Gewichtsprozent Wismut und als Rest Magnesiumsilicat.

Eine wäßrige 37gewichtsprozentige Formaldehydlösung wurde kontinuierlich in den Reaktor über dem Katalysatorbett eingebracht und durch dieses Bett passieren gelassen. In dem Reaktor wurde eine Acetylenatmosphäre durch eine kontinuierliche Einführung von Acetylen in den oberen Teil aufrechterhalten. Die Geschwindigkeit der Formaldehydlösung wurde periodisch geändert und Proben des Abfließenden aus dem Reaktor entnommen; dann wurde der Formaldehyd bei verschiedenen Geschwindigkeiten bestimmt. Es wurden zwei Versuche bei 110°C durchgeführt, einer bei einem Druck von 5,60 kg/cm² und der andere bei einem solchen von 1,40 kg/cm². Es wurden folgende Resultate erzielt:

Tabelle II

Reziproke Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute	Verhältnis von Mol Formaldehyd im Abfluß zu Mol Formaldehydbeschickung in dem Reaktor	
	Reaktor bei 1,40 kg/cm ²	Reaktor bei 5,60 kg/cm ²
10	0,90	0,86
20	0,81	0,67
40	0,67	0,47
80	0,46	0,26
120	0,32	—

Das Verhältnis der Mol Formaldehyd in dem aus dem Reaktor Abfließenden zu den Mol des eingeführten Formaldehyds ist in der Zeichnung gegen den reziproken Wert der Raumgeschwindigkeiten eingezeichnet. Die Kurve für 5,60 kg/cm² hat den Buchstaben D und diejenige für 1,40 kg/cm² den Buchstaben D₁.

Um die Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei Benutzung eines von Magnesiumsilicat getragenen Katalysators und bei Anwendung von Katalysatoren mit anderen Trägern erhalten werden, zu vergleichen, wurden die Versuche mit diesen anderen Katalysatoren bei 5,60 kg/cm² unter Benutzung der oben beschriebenen Apparatur und Arbeitsweise durchgeführt. Die Analysenergebnisse der zusätzlichen geprüften Katalysatoren waren folgende:

Tabelle III

Katalysator	Kupfer Gewichtsprozent	Wismut Gewichtsprozent	Katalysatorträger
A	13,7	2,8	6,35 mm Tabletten von Calciumsilicat
B	13,7	2,8	Kieselgur
C	3,8	0,7	Kieselsäuregel

Die erhaltenen Ergebnisse sind unten wiedergegeben und in der Zeichnung eingezeichnet. Die Kurven für den einzelnen Katalysator können durch den Buchstaben, der dem Katalysator zugeordnet ist, identifiziert werden. Katalysator A: 13,7% Kupfer und 2,8% Wismut auf 6,35 mm Tabletten von Calciumsilicat.

Tabelle IV

Reziproke Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute	Verhältnis von Mol Formaldehyd im Abfluß zu Mol Formaldehydbeschickung in dem Reaktor
11	0,96
22	0,90
50	0,83
80	0,75
120	0,65
150	0,58

Katalysator B: 13,7% Kupfer und 2,8% Wismut auf granulierter Kieselgur mit einer Korngröße von 3,327 bis 1,397 mm.

Tabelle V

Reziproke Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute	Verhältnis von Mol Formaldehyd im Abfluß zu Mol Formaldehydbeschickung in dem Reaktor
20	0,93
60	0,83
80	0,78
120	0,69
160	0,56

Katalysator C: 3,8% Kupfer und 0,7% Wismut auf körnigem Kieselsäuregel.

Tabelle VI

Reziproke Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute	Verhältnis von Mol Formaldehyd im Abfluß zu Mol Formaldehydbeschickung in dem Reaktor
10	0,91
25	0,78
44	0,70
80	0,53
120	0,39

Aus der folgenden Gegenüberstellung ist einwandfrei die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Katalysators über einen solchen mit Fullererde als Trägermaterial nach einem bekannten Verfahren zu erkennen, zumal letzterer nur eine Halb-Lebensdauer unter 48 Stunden aufweist.

Ein Katalysator wurde durch Imprägnieren von Fullererde mit einer wäßrigen Lösung von 43,7% CuNO₃ · 3H₂O und 3,0% Bi(NO₃)₃ · 5H₂O zubereitet. Nach Vermengen und 4stündigem Calcinieren bei 550°C wurde Graphit als Schmiermittel hinzugegeben und der Katalysator zu Tabletten verformt und getrocknet. Der fertige Katalysator enthielt 16% Kupfer und 2% Wismut auf dem Fullererdeträger.

Nach dem Verfahrensgang von Beispiel 1 wurde der Katalysator in den Reaktor eingebracht. Eine wäßrige Lösung mit einem Formaldehydgehalt von 37 Gewichtsprozent wurde ununterbrochen in den Reaktor über dem Katalysatorbett eingetragen und zum Passieren dieses Bettes veranlaßt. Eine Acetylenatmosphäre wurde in dem Reaktor dadurch aufrechterhalten, daß ununterbrochen Acetylen nahe dem oberen Ende eingeführt wurde. Die Fließgeschwindigkeit der Formaldehydlösung wurde periodisch geändert, und es wurden Proben vom aus dem Reaktor Abfließenden genommen und auf Formaldehyd bei verschiedenen Geschwindigkeiten analysiert. Die Temperatur wurde bei etwa 101°C und der Druck bei 1,40 kg/cm² gehalten. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Reziprok Werte der Raumgeschwindigkeiten pro Minute	Verhältnis von Mol Formaldehyd im Abfluß zu Mol Formaldehyd-beschickung in dem Reaktor
10	0,96
20	0,92
40	0,86
80	0,70
120	0,65

Nach 45stündigem Betrieb wurde der Katalysator aus dem Reaktor entfernt. Er wurde als weich ermittelt und wies keinerlei Anzeichen einer bröcklichen (krümeligen) Beschaffenheit auf. Nach einer Kupferanalyse ergab sich ein K-Wert von 0,0146 und eine Katalysator-Halblebensdauer von 47,5 Stunden.

Beispiel 2

Der im Beispiel 1 beschriebene Reaktor wurde mit 0,5381 m³ des Katalysators beschickt, der aus Kupferoxyd und einem Träger aus Magnesiumsilicat bestand und folgende Analyse ergab: 15 Gewichtsprozent Kupfer, 3,0 Gewichtsprozent Wismut, Rest Magnesiumsilicat.

Eine wäßrige Lösung mit 37 Gewichtsprozent Formaldehyd wurde am oberen Ende des Reaktors mit einer Geschwindigkeit von 26,51 pro Stunde eingebracht. Der Reaktor auf 85°C erhitzt und dann das Acetylen mit einer Geschwindigkeit von 3,681 m³ pro Stunde in ihn eingeführt. Der Acetylendruck wurde bei 1,26 kg/cm² gehalten. Die Reaktionstemperatur stieg von 85°C auf 110°C.

Das Produkt wurde in Mengen von 29,15 l pro Stunde gewonnen. Es wurde mit kaustischer Soda auf einen p_H-Wert von 5 eingestellt und zwecks Gewinnung von Butin-2-diol-1,4 destilliert. Die Ausbeute an diesem betrug 78%, bezogen auf Acetylen, und 90%, bezogen auf den in Reaktion getretenen Formaldehyd.

Der Einsatz wurde unter den obengenannten Bedingungen acht Monate betrieben. Nach dieser Zeit wurde der Reaktor stillgelegt, die Apparatur auseinandergenommen und untersucht. In der Apparatur wurde keinerlei Kupferacetylid und nur wenig Cupren in dem Katalysator gefunden. Bei diesem wurde der Kupfergehalt analysiert und mit einem Betrag von 12,4 Gewichtsprozent festgestellt.

Um den Kupferverlust eines von Magnesiumsilicat getragenen Katalysators mit denjenigen auf anderen Trägern zu vergleichen, wurde das obige Verfahren mit der Abwandlung angewendet, daß der Reaktionsdruck auf 5,60 kg/cm² erhöht wurde. Die Versuchszeit war kürzer. Es wurden Katalysatoren von Beispiel 1 benutzt.

Die Analyse ergab für den Kupfergehalt vor und nach dem Versuch folgende Werte:

Tabelle VII

Katalysator	Anfangs Cu-Gehalt	Nach Versuch Cu-Gehalt	Länge der Zeit des Versuches in Stunden
A	13,7	6,3	25
B	13,7	8,2	20
C	3,8	2,2	400

Der Verlust an Kupfer von dem Katalysator, bei dem Kieselsäurefasern als Trägermaterial benutzt wurden, wie dies in der Veröffentlichung »Kinetics of Butynediol«, S. 9, gezeigt wurde, weist darauf hin, daß der Kupfergehalt in 18 Stunden von 12,0 Gewichtsprozent bis herunter auf 7,4 Gewichtsprozent abnahm.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Reaktion von Acetylen mit einem Aldehyd in der Wärme unter Druck in Gegenwart eines Katalysators aus Kupferoxyd und Wismutoxyd auf Trägern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsteilnehmer mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der aus einem mit Kupferoxyd und Wismutoxyd imprägnierten Magnesiumsilicatträger besteht.

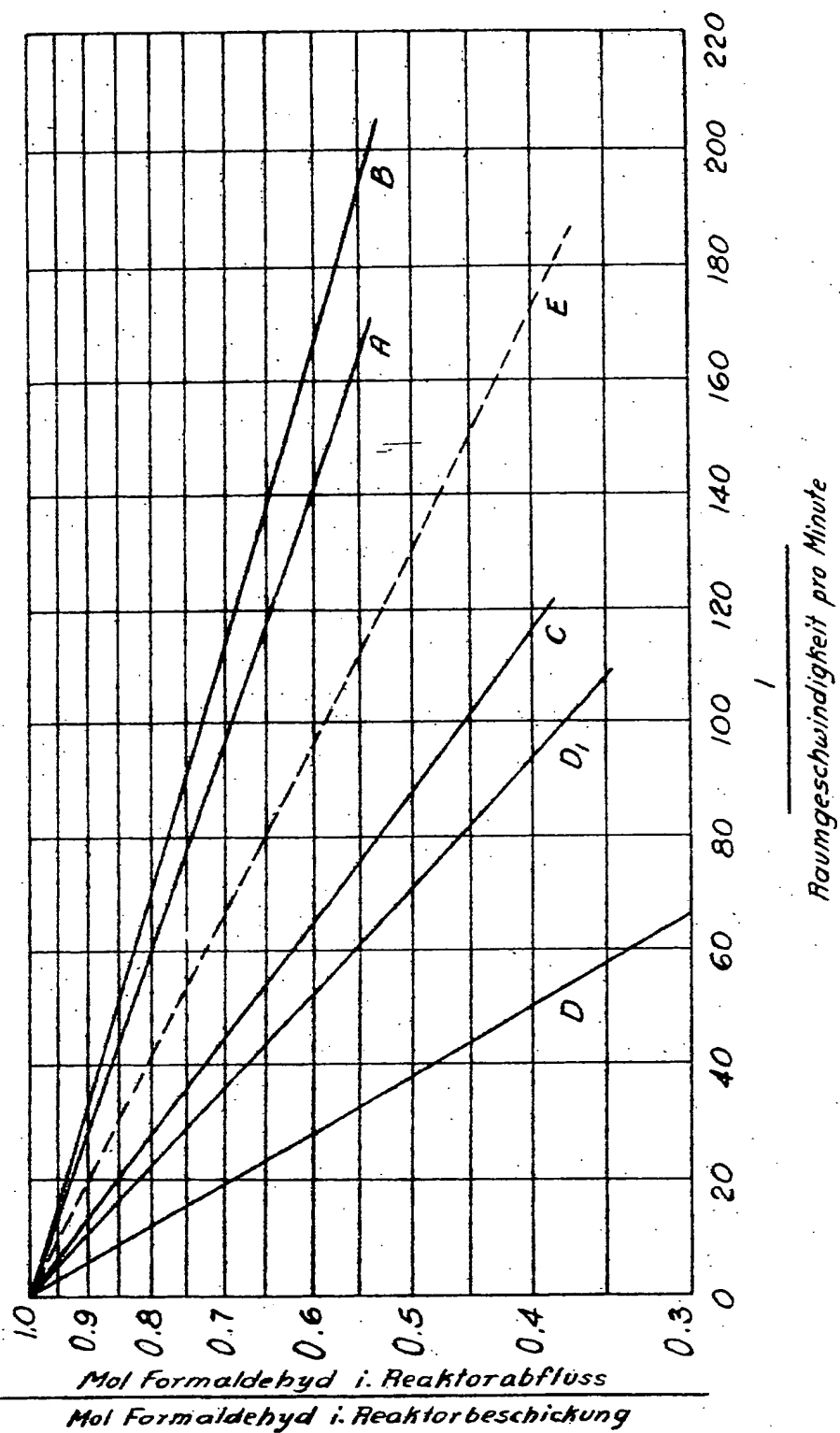
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 80 bis 120°C und bei einem Druck von 1,05 bis 8,40 kg/cm², vorzugsweise von 1,05 bis 3,50 kg/cm², durchführt, worauf man die gebildeten Alkindiole abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Acetylen und einem Aldehyd mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der aus einem Magnesiumsilicatträger besteht, auf dem 8 bis 15 Gewichtsprozent Kupferoxyd und 2 bis 3 Gewichtsprozent Wismutoxyd verteilt sind, dabei eine Temperatur zwischen 35 und 110°C und einen Druck zwischen 1,05 und 3,50 kg/cm² anwendet, worauf man das entstandene Alkindiol abtrennt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aldehyd Formaldehyd oder Acetaldehyd verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 740 514, 890 956.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



THIS PAGE BLANK (USPTO)